

(54) LASER RECORDING MEDIUM

(11) 1-303643 (A) (43) 7.12.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-132804 (22) 1.6.1988
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>(2)
 (72) SUSUMU FUJIMORI(4)
 (51) Int. Cl.⁴ G11B7/24, B41M5/26

PURPOSE: To obtain the rewriting type medium of high performance which satisfies long-term stability (stability in an amorphous state at room temp.) and high-speed erasing property by using a specific Sb-Te alloy film as a recording medium.

CONSTITUTION: The alloy film consisting of the compsn. expressed by the formula $(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_{1-y}\text{M}_y$ is used as the recording layer. In the formula, x is in a $0.1 \leq x \leq 0.3$ range; y is in a $0 < y \leq 0.2$ range; M is at least one kind of the elements selected from the group consisting of Ag, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pd, Pt, Se, Si, Sn, and Zn. The rewriting type laser recording medium which allows the easy high-speed erasing, has the high stability of the recording state and allows many times of repetitive writing, reproducing and erasing is obtd.

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(11) 1-303644 (A) (43) 7.12.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-132805 (22) 1.6.1988
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>(2)
 (72) SUSUMU FUJIMORI(4)
 (51) Int. Cl.⁴ G11B7/24, B41M5/26

PURPOSE: To obtain the rewritable medium of high performance which satisfies long-term stability (stability in an amorphous state at room temp.) and high-speed erasing property by using an Sb-Te alloy film and specifying the compsn. range thereof.

CONSTITUTION: The alloy film consisting of the compsn. which is expressed by the formula $(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)$ and in which (x) is $0.1 \leq x \leq 0.3$ is used as the recording layer. A dielectric layer is deposited as a protective film on the front and/or rear surface of the recording layer. Further, the optical recording medium is constituted by providing ≥ 2 layers of such thin alloy films and forming these plural thin alloy films between the respective dielectric layers; in addition, the respective film thicknesses of the alloy layers are confined to $\leq 30\text{nm}$. The rewriting type optical recording medium which allows the easy high-speed erasing, has the high stability of the recording state and allows many times of writing, reproducing and erasing is obtd. in this way.

(54) OPTICAL RECORDING CARRIER AND ITS PRODUCTION

(11) 1-303645 (A) (43) 7.12.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-133291 (22) 31.5.1988
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) YUZO TAKADA(2)
 (51) Int. Cl.⁴ G11B7/24, B41M5/26, G11B7/26

PURPOSE: To improve high-speed development and to prevent the decrease in C/N by adding a specific ratio of Pd to a Te optical recording film.

CONSTITUTION: The Pd is added at $\geq 2\text{at.}\%$ and $< 5\text{at.}\%$ to the Te optical recording film essentially consisting of Te or TeO_x ($0 < x < 2$). The optical recording carrier is constituted by providing the Te metal layer having $50 \sim 300 \text{\AA}$ thickness between said film and the optical recording carrier. Namely, the Pd added thereto accelerates a phase transition to improve the high-speed development. On the other hand, the decrease in the C/N is attained if the relative ratio of the Te decreases and the high-speed development is confirmed if the content of the Pd is below $2\text{at.}\%$. The high-speed development is improved in this way and the decrease in the C/N is prevented.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-303643

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月7日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26

A-8120-5D
X-7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全13頁)

⑮ 発明の名称 レーザ記録媒体

⑯ 特 願 昭63-132804

⑰ 出 願 昭63(1988)6月1日

⑱ 発 明 者 藤 森 進 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑲ 発 明 者 山 崎 裕 基 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑳ 発 明 者 船 越 宜 博 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

㉑ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉒ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号

㉓ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉔ 代 理 人 弁理士 谷 義 一

最終頁に続く

明 細 書

かつ合金層のそれぞれの膜厚が30nm以下であることを特徴とする請求項1に記載のレーザ記録媒体。

1. 発明の名称

レーザ記録媒体

(以下余白)

2. 特許請求の範囲

1) 一般式: $(Sb_{1-x}Te_x)_{1-y}M_y$ で表わされる組成 (ただし、 x は、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ の範囲、 y は $0 < y \leq 0.2$ の範囲であり、 M は Ag, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pd, Pt, Se, Si, Sn および Zn からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素) の合金膜を記録層に有することを特徴とするレーザ記録媒体。

2) 前記記録層の上面および/または下面に保護膜として誘電体層を被着せしめたことを特徴とする請求項1に記載のレーザ記録媒体。

3) 前記合金膜を2層以上設け、該複数の合金膜層のそれぞれを誘電体層で挟み込んだ構成とし、

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、レーザー光等の光の熱作用、あるいはフォトン効果により情報を記録するレーザー記録媒体に関する。

更に詳しくは、薄膜の非晶質化と結晶化を可逆的に生起させることを利用して情報の記録と消去が可能で、かつ記録・消去の感度と記録情報の長期保存性および記録・消去の繰返し性に優れた書換型レーザー記録媒体および、非晶質の結晶化または結晶の非晶質化を生起させることを利用して情報の記録が可能で、かつ記録感度と記録情報の長期保存性に優れた、追記型レーザー記録媒体に関する。

(従来の技術)

最近、小型で高性能のレーザーの発展に伴って、レーザー光を利用した技術、即ち、光通信、光記録等のいわゆる光関連技術の研究が急速に進展し、一部は実用化されている。中でも収束レ

ー記録媒体は、レーザー光により薄膜を融点以下に急熱、急冷することにより非晶質化せしめて書込を行い、またレーザー光により結晶化温度以上に加熱、徐冷することにより結晶化せしめて消去を行う。

このようなレーザー記録媒体は、初期状態を非晶質として結晶化書きこみをおこなひ、または初期状態を結晶質として非晶質化書きこみをおこなうモードとすれば、別に記録情報の消去をおこなわず、恒久的な情報の記録方法として、穿孔記録と同じく、追記型レーザー記録媒体としてももちろん使用できる。

(発明が解決しようとする課題)

こうした原理に基づく光記録方式を実用的な光ディスクに用いる場合、次のような問題点がある。

(a). 書込・消去のレーザー光照射条件が厳しい。

(b). 書込と消去の安定した繰返し性が得難

い。レーザー光を基板上の薄膜媒体に照射して、その薄膜に穿孔もしくは非晶質-結晶質転移のような構造変化を生ぜしめて、情報の記録を行う光記録は、高密度・大容量の記録を可能ならしめる新技術として注目されている。

ここで、薄膜に穿孔して記録を行う方式は、一旦情報を書込んだ後は消去されることがなく、恒久的に情報を保持できることを特徴とするため、追記型光記録媒体と呼ばれている。一方、非晶質-結晶質転移に基づいて記録を行う方式は、2つの状態間の遷移を可逆的になすことにより多数回の書込と消去が可能であることから、書換型光記録媒体と呼ばれている。異なった情報を何度でも書換可能であるという汎用性の高さのため、書換型レーザー記録媒体は今後重要になると予想される。

この書換型レーザー記録媒体には、通常Te系カルコゲナイドガラス、あるいはSe系カルコゲナイドガラス、あるいはSb等の金属膜、あるいはこれらの合金膜が用いられる。これらの書換型レーザー

(c). 書込状態の長期安定性が得難い。

半導体レーザーやそれを組み込んだ光学ヘッドの発展が目覚ましい現在、(a)のレーザー光照射条件に対する制約は緩和されつつあるが、それでも光ディスクのような高速記録に当たり、書込(非晶質化)の場合、レーザー光出力20mW以下、パルス幅100nsec以下、消去(結晶化)の場合、パルス幅1μsec以下程度の条件を満たすことが要求される。更に、今後光関連技術が進歩するに従い、光ディスク1枚が大容量であることから一層の高速化が望まれるようになることは必至であり、その際、消去速度は100nsec以下を要求されるようになる。

また、長期安定性の問題は記録媒体の書込状態である非晶質状態が室温付近で十分保持される必要があり、光記録媒体として実用に供するための一つの基準として10年以上の長期安定性が要求される。

更に、媒体の酸化劣化も、オーバーコート層や

アンダーコート層を含んだ媒体構成によっては長期安定性の面で問題とされる場合があり、記録層自体の耐酸化性も十分に優れていることが望ましい。即ち、常温常湿の下での記録媒体の反射率が10年以上にわたって酸化による変化がなく、安定していることが要求される。

更に、書込と消去の安定した繰返し性を得るには、媒体は多数回のレーザー光加熱を受けることから、ヒートサイクルに対する媒体の変形や穿孔、合金膜中の相分離等の不可逆変化を抑制せねばならない。繰返し数の要求値は光記録の用途によって変わるが、 $10^3 \sim 10^5$ 回の繰返しが要求される場合が多い。

以上の種々の要求条件の中、達成が困難と考えられる問題の1つは、高速消去（レーザーパルス幅 $1 \mu\text{sec}$ 以下）と非晶質状態の長期安定性を同時に達成することである。これらの2つの条件は前者が媒体をレーザー光加熱した時に結晶化し易いこと、後者が媒体を室温で保持した時に結晶化し難いことを要求するものであり、互いに相反す

しかしながら、非晶質状態を安定化せしめることは、反面、非晶質部をレーザーパルス光の照射により結晶化することを困難とすることに相当し、従って高速消去が困難となることが予想される。実際、上記Te合金系で10年以上の長期安定性を有するものは、書込状態の消去にあたり、 $10 \mu\text{sec}$ 以上、通常 $10 \sim 100 \mu\text{sec}$ のパルス幅を有するレーザーパルス光の照射を要することが示されている。

このように、長期安定性と高速消去性を共に満足する材料は、まだ十分なものが無く、現在、材料開発の研究の焦点となっている。

上記の問題の他に、レーザー光加熱の繰返しによる合金系の相分離の発生も、書込と消去の繰返し性を損なう重要な課題である。これまで、種々様々の記録媒体が提案され、検討されているが、前述した3点の要求条件をすべて満たす材料の実現を目指して、即ち、非晶質-結晶質転移を利用した書換型記録媒体の高性能化を目指して、現在、内外の研究機関において、活発な研究が行わ

る条件となるからである。

この問題をTe系合金膜を例にとりて説明する。純Teの薄膜は、短いパルスのレーザー光照射でTeの融点（ 450°C ）以上に加熱し、急冷することにより、容易に非晶質となる。また、Te系合金膜では非晶質と結晶との間で、屈折率および吸収率等の光学定数の差が大きく、2つの状態間での反射率の差も大きいので、十分なコントラストが得られる。しかし、純Teのガラス転移温度は室温（ $\sim 20^\circ\text{C}$ ）程度と低く、レーザー光照射により得られた非晶質部分は、数秒以下の短時間で再び結晶化してしまい、長期安定性の面で全く用をなさない。

このために、Teに対してGe、Sb、As、Bi等を不純物として添加し、非晶質状態を安定させる試みがなされてきた。これまでの研究では、不純物元素を $10 \sim 20\text{at. \%}$ 程度の量まで添加したTe合金膜において、ガラス転移温度は数十 $\sim 100^\circ\text{C}$ 以上まで上昇し、従って非晶質寿命は室温で10年以上のものが得られることが分かっている。

れている。

従って、本発明の目的は、上記の従来技術の欠点を克服し、情報の書込とその再生、消去、特に高速消去が容易であると共に、記録状態の安定性が高く、しかも書込、再生および消去が多数回繰返し可能な書換型レーザー記録媒体を提供することにある。

また、これらの問題とは別に、レーザ記録媒体には、記録状態と消去状態との反射率差が大きく、記録した時、十分な信号がとれることが要求される。特に追記型媒体として使用する場合、穿孔型記録と競合する立場にあるため結晶-非晶質の相変化記録においても、2状態間で、20%以上の反射率差のあることがのぞまれる。ディスク特性においても、 1800rpm の回転で、 55dB 以上のC/N比(Carrier-noise ratio)が要求される。このような高速回転、即ち高速記録は、光ディスクを用いた大容量記憶で高転送レートを実現するため是非、望まれることである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、従来の書換型または追記型レーザー記録媒体における上述の現状に鑑み、レーザー記録媒体について鋭意研究を重ね、多種多様な材料を検討した結果、Te系合金膜において、添加元素の組合せと組成比を慎重に選ぶことにより、前述の要求条件をすべて満たし得る高性能レーザー記録媒体を実現することに成功した。

上記の目的を達成するために、本発明によるレーザー記録媒体は、 $(Sb_{1-x}Te_x)_{1-y}My$ で表される組成(ただし x は $0.1 \leq x \leq 0.3$ の範囲、 y は $0 < y \leq 0.2$ の範囲であり、 M は Ag、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pd、Pt、Se、Si、Sn および In からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素)の合金膜を記録層に有することを特徴とする。

更に本発明の好ましい態様に従うと、上記記録層の上面および/または下面に保護膜として誘電体層が被着される。

さらにまた、本発明の好ましい態様に従うと、

と Sb の組成比を変えて多数の試料を作製し、様々な媒体特性を評価した。

その結果、Te が 10at. % から 80at. % の範囲で含有される時、非晶質寿命が長くなると共に、消去速度も向上し、書換性にも優れるなど、高性能の光記録媒体の得られることを先に見出だした。本発明者らは、その後、Sb-Te 合金膜について、さらに詳細に、鋭意検討を進め、上記組成範囲の中で、さらに特徴的な性質があらわれ、媒体特性も向上する場合のあることを明らかにしたものである。即ち、Sb-Te 合金膜の組成範囲として、Te を 10at. % から、30at. % の範囲とした時、非晶質-結晶の2状態間の光学反射率の差が著しく大きくなり、その結果記録信号の値を十分大きくとれるという特徴を見出だした。非晶質寿命、消去速度、繰返し性などの他の特性についても、この組成範囲で特に低下することはない。

Te: 10~30at. % の範囲でこのように性能が向上する理由はまだ明らかでない。しかし、発明者らは、X線回折法により膜構造を詳細に検討し、

レーザー記録媒体は、上記の合金薄膜を2層以上設け、これら複数の合金膜層のそれぞれを誘電体層ではさみこんだ構成とし、かつ合金層のそれぞれの膜30nm以下である。

ここで誘電体層は SiO_2 、 SiO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 MoO_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の無機酸化物材料、 MgF_2 、 CeF_3 等の金属フッ化物、 AlN 、 BN 、 Si_3N_4 等の無機窒化物、 ZnS 等の金属硫化物、 SiC 等の無機炭化物、或いはポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド等の有機物、六フッ化プロピレン、ヘキサメチレンジシロキサン、テトラメチルスズ、ノルボルナジエン、アダマンタン等のプラズマ重合有機膜等からなる群から選ばれた少なくとも一種であってもよい。

(作用)

まず、はじめに、Sb-Te 合金膜の性質から説明する。本発明者等は、光学記録媒体としてのTe系合金膜について詳細な解析をおこない、膜中のTe

この組成範囲で、これまでの報告とは異なった構造があらわれることを見出だした。第1図にX線回折ピークの例を示す。第1図における曲線Aは、 δ 相を示すSb-Te合金膜から得られるX線回折ピークを示し、合金組成は、 $Sb_{65}Te_{35}$ に対するものである。いずれのピークも、 δ - Sb_2Te_3 の構造にあてはまり、組成的にも δ 相の組成領域に合致している。曲線Bは、本発明で見出だされた、Sb-Te系合金におけるTe含有量10~30at. %の組成範囲に特有のX線回折ピークを示す。これは、合金組成 $Sb_{80}Te_{20}$ の試料に対するもので、 δ 相とは異なる回折ピークがあらわれる。X線回折にあらわれる回折ピークをみる限り、この組成において、Sb-Te膜は何らかの単相の結晶構造をとり、それは通例 δ 相とよばれる Sb_2Te_3 の構造とは異なっている。回折ピークのうちのいくつかは文献Abrikosov et al., Russ. J. Inorg. Chem. 4, 1153 (1959)に示される γ 相のピークにあわせることができるが、すべてのピークが一致するわけではない。しかも、文献に示される組成範囲からか

なりずれている。しかし、発明者等は、便宜上、この結晶相を γ 相と呼ぶこととする。したがって、この γ 相の存在と、光記録媒体の高性能化とを結びつけば、高性能化の原因を解明できるものと期待される。さて、記録媒体材料の薄膜が、結晶構造的に単相であれば、非晶質-結晶相変化にあたり、相分離の生ずることがないため、媒体特性を向上せしめることができる。消去速度、記録消去の繰り返しの条件の再現性などの点で複数の結晶相の混合物となる組成よりも、単相を示す組成領域で、著しい向上がみられる。 γ 相のSb-Te合金膜の記録媒体が、高性能となるのは、この面からも、妥当なことであろう。また、信号強度を大きくとれることは、この組成領域において、非晶質状態と、 γ 相としての結晶状態の間で光学定数の値が大きく異なり、したがって反射率差が大きくなることによる。光ディスクとしての動特性の測定によれば、Teが10at. %から30at. %の組成領域では、C/N比は、55dB以上にのぼる。この値は、穿孔モードの追記型光記録媒体と比べても

め、非晶質状態の安定性が増すという点である。b)については、第3元素がSbとTeのマトリックスの中に異種原子として混入するため、レーザー光加熱した時、結晶化に対する結晶核として作用するという点である。この場合、結晶核がミクロ的に均一に分散していれば、レーザー光加熱時に同時に多数の微結晶が発生するため、結晶化にあたりロングレンジの原子の拡散がなくても良く、結晶化を高速化せしめる作用をなす。更にまた、個々の結晶粒が不必要に大きく成長することがないため、各結晶粒のドメインが十分に小さく、一様かつ均質な結晶状態が得られる。このことは高速消去とは別に、光記録における再生信号のノイズ成分を減らし、S/N比を向上させる上でも有効である。

以上の理由から、本発明者らは、Sb-Teの γ 相組成の合金膜に様々な元素を添加して鋭意研究検討を行った結果、第3元素として、Ag、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pd、Pt、Se、Si、SnおよびInの中から選んだ少なくとも1種を添加

遜色ないものであり、室温での非晶質寿命が十分長いことを考慮すると、記録寿命の点でも問題なく、書き換え型のみならず追記型としても使用できるものである。また、記録膜が膜形成のままの状態では非晶質状態であること、そしてレーザー加熱した時の結晶化速度が速いことを生かして、結晶化により記録をおこなう追記型媒体としても使用できる。

ここで更に、本発明者らは、Sb-Te合金 γ 相に対し、SbとTe以外の第3元素を少量添加することにより、次に列挙する如き光記録特性を、より一層改善することができることを発見した。

a) 結晶化温度を更に上げ、非晶質状態を安定化すること。

b) レーザー光照射による結晶化を更に高速化し、高速消去性を向上すること。

ここで、第3元素の添加効果は、a)については、第3元素がSbやTeと化学結合を持つことにより、原子間結合を強め原子の移動や再配列を抑制することにより、実効的に結晶化温度を高めるた

ることにより、Sb-Teの γ 相単体よりも更に優れた記録媒体が得られることを見出した。

ここで、第3元素添加の際に最も重要な条件は、第3元素添加後も、結晶化の際Sb-Teの γ 相と第3元素の相分離を起こすことなく、 γ 相単相であるということである。もし相分離を生じることがあれば、 γ 相の持つ優れた書き換え-消去繰返し性が損なわれるのみでなく、高速消去性能も低下し、第3元素の添加が逆効果となる。以上の条件を満足する第3元素添加量の範囲は10at. %以下であり、量産の際の組成ずれ等を考慮すると15at. %以下が好適な範囲となる。

また、前記のSb-Teの γ 相の組成範囲についても、 γ 相の出現する組成自体はTe: 10~30at. %にあるが、その境界であるTe10at. %の組成においては、Sb部分が混入し、Sbと、 γ 相の混晶となり、またもう一つの境界であるTe30at. %の組成においては、 δ 相部分が混入し、 γ 相と δ 相の混晶となる可能性がある。このように相分離のおそれのある場合は、レーザー記録媒体の高性能化の上

でこのましくない。したがって、量産時の歩留まりを上げるためには、組成範囲についても、Te: 15~25at. 96程度にしぼることが要求されよう。もちろん、この15~25at. 96Teという範囲も、製造上、十分に広いものであり、量産性、生産性の点で、好都合である。

以上説明した、Sb-Te合金へ第3元素を添加した合金膜を光ディスク用媒体に用いる場合、通例、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等のプラスチック製の円板を基板として真空蒸着やスパッタリング等の方法で薄膜化する。この場合、合金膜をレーザー光加熱する時の薄膜の穿孔や変形、或いは合金膜に接する部分のプラスチック基板の変形等の不可逆変化を防ぐため、合金膜の上下に耐熱性に優れた誘電体層を設けることが好ましい。

本発明の好ましい態様に従うと、合金膜のアンダーコート、オーバーコート材料として、 SiO_2 、 SiO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 TeO_2 、 MoO_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 TlO_2 等の無機

の高性能化を図る場合、特開昭61-44892号に記載のTe系合金層の薄膜積層化、即ち層厚30nm以下の合金層を2層以上設け、各々を誘電体層で挟む構造とするものが有効である。このような積層構造は、Te合金部の誘電体中への微粒子分散構造と等価と考えられ、その結果Te合金部の非晶質状態の安定化、結晶化における結晶粒の不可逆的な肥大化の抑制に基づく繰り返し性の改良をもたらすのみならず、層厚の組み合わせを最適化することにより、信号コントラストを向上させることもできる。

(実施例)

以下に、実施例によって本発明を詳細に説明する。

実施例1

Sb-Te合金をベースとして第3元素の添加を試みた。電子線加熱蒸着により、先ずSb-Te-Ge合金膜を作製した。基板はテストピース用に50×50mm角、厚さ1.2mmの耐熱ガラス板、またディスク特

酸化材料、 MgF_2 、 PbF_2 、 CaF_2 等の金属フッ化物、 AlN 、 BN 、 Si_3N_4 等の無機窒化物、 2nS 等の金属硫化物、 SiC 等の無機炭化物、あるいはポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフェニレンスルフィド等の高分子蒸着膜、Cuフタロシアニン、フルオレセイン等の低分子蒸着膜、また有機スパッタ膜としてポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド等のスパッタ膜を使用することができる。

更にこの誘電体層としては、プラズマ重合膜を使用することもでき、エチレン等のオレフィン系化合物、スチレン等の芳香族化合物、六フッ化プロピレン等の含フッ素化合物、アクリロニトリル等の含窒素化合物、ヘキサメチルジシロキサン等のSi含有化合物、テトラメチルスズ等の有機金属化合物、更にノルボルナジエン、アダマンタン等の各種有機化合物から得られる重合膜を使用できる。

また、これら媒体構成面から音換型光記録媒体

性評価用に直径5インチ、厚さ1.2mmの構付きポリカーボネート樹脂円板を用いた。蒸着時の真空度は 1×10^{-5} Torrであり、3つの蒸発源にそれぞれSbとTeとGeを容れ、3元同時蒸着法で成膜した。ここで、それぞれの蒸発源の電子線出力を変化させて、組成の異なるSb-Te-Ge合金膜を作製した。膜厚は100nmとした。X線光電子分光分析によれば、作製した合金膜の組成は以下の通りであった。即ち、

(Sb_{0.90}Te_{0.10})_{0.95}Ge_{0.05}、

(Sb_{0.90}Te_{0.10})_{0.90}Ge_{0.10}、

(Sb_{0.90}Te_{0.10})_{0.80}Ge_{0.20}、

(Sb_{0.80}Te_{0.20})_{0.95}Ge_{0.05}、

(Sb_{0.80}Te_{0.20})_{0.90}Ge_{0.10}、

(Sb_{0.80}Te_{0.20})_{0.80}Ge_{0.20}、

(Sb_{0.70}Te_{0.30})_{0.95}Ge_{0.05}、

(Sb_{0.70}Te_{0.30})_{0.90}Ge_{0.10}、

(Sb_{0.70}Te_{0.30})_{0.80}Ge_{0.20}

であった。また、これら9種類の組成の試料を300℃で加熱して完全に結晶化させた後、X線回

折を用いて結晶状態を観察した結果、いずれの組成でもGeの析出は認められず、Sb-Teの γ 相単相であった。これらの合金膜の作製に先立って、各基板上に電子線加熱蒸着により膜厚150nmのSiO₂膜をアンダーコートし、かつ合金膜作製後に同じく膜厚150nmのSiO₂膜をオーバーコートしたものを記録媒体として特性を評価した。

レーザー光記録特性にあたり、レーザー光の光源として、AlGaAsレーザーダイオード（発振波長 $\lambda = 830\text{nm}$ ）を用い、直径 $1.4\ \mu\text{m}$ に収束したレーザー光を記録媒体の基板側から照射して書き込みと消去を行った。非晶質、結晶質の状態の変化は、媒体の記録部に再生用レーザー光（連続発振、出力0.1mW）を照射して反射光量を測定して判断した。Sb-Te合金ののみならず、一般に結晶状態の方が非晶質状態よりも反射率が高い。また、作製した試料は一般に堆積のままの状態、非晶質と結晶の中間状態であるため、これに出力8mW程度の連続発振のレーザー光を照射して、媒体を結晶化温度以上に加熱した後、徐冷すること

期化後の記録（非晶質化）、消去（結晶化）の繰り返しに対する反射率変化の様子をみたものである。Sb₄₀Te₆₀膜に対する記録条件は15mW、150nsec、消去条件は15mW、300nsecであり、(Sb₄₀Te₆₀)₉₀Ge₁₀膜に対する記録条件は15mW、150nsec、消去条件は8mW、200nsecである。双方共に、繰り返しに対する反射率レベルの変動が小さく、 $\sim 5 \times 10^2$ 回程度の繰返しまで安定で相分離の影響のないことがわかる。 5×10^2 回以上で、反射率レベルが低下するが、これは、消去パルス幅を $\sim 1\ \mu\text{s}$ 程度に長くする等の操作で回復する。したがって、これは、ビーム照射位置のわずかな位置ずれなどの測定上の問題と考えられる。また、Sb-Te-Ge合金膜においては、非晶質状態の反射率レベルが、Sb-Te合金膜より10%ほど小さく、 ΔR は約30%にもおよぶことが示される。この大きな反射率変化は、記録信号が大きくなり、C/N比の向上につながるものである。

このような非晶質化をおこなうためのレーザー照射条件は、試料によって異なるが、ポリカーボネ

により完全に結晶化させたものを初期状態とした。即ち、熱処理による合金膜の初期結晶化をレーザー光で行った。ただし、ここで作製した試料のような組成範囲では、堆積のままの状態は、中間状態にはあるが、少なくとも光学的にみると、この状態は、非常に非晶質に近い状態であった。ここで述べた初期結晶化も非晶質から結晶への転移とほとんど同等の現象と考えられる。

これらの試料に対してレーザパワーを15mW一定として、パルス幅を変えて書き込みをおこない、反射率変化を測定した。その結果、ここで検討した試料では、結晶状態の反射率約60%以上となるのに対し非晶質状態の反射率は約30%以下となり、その差 ΔR が著しく大きくなることを見出した。

第2図は、Sb-Te-Ge合金膜を記録膜とした記録媒体の記録・消去の繰り返し特性を、Geを添加しないSb-Te合金膜と比較して示したものである。各々、オーバーコート、アンダーコートはSiO₂スパッタ膜であり基板は耐熱ガラス基板である。初

期樹脂基板に対して、パルス幅にして40～80nsec、耐熱ガラス基板に対して100～200nsecの間となった。この書き込み状態に対して、引き続き消去条件の評価を行った。ここでは、レーザパワーとパルス幅を変えて書き込み信号の消去に要するレーザパルスの中でパルス幅の最短となるものをもって消去速度とした。

次に、書き込み状態の寿命については、耐熱ガラス基板上に作製したものについて検討した。

ここでは、書き込みを行った試料に室温から250℃までの温度で熱処理を加え、書き込み信号が100secで半減する時の温度をもって結晶化温度と定義して評価した。

その結果、ここで検討した組成の試料では、結晶化温度は150℃以上であり、室温では非晶質として十分に安定である。結晶化温度が100℃を超える場合は、通常、室温での寿命は10年以上と見積られる。また、この組成範囲においては、消去速度、即ちレーザ照射時の結晶化速度は、逆に非常に速いものとなり、パルス幅100～200nsecの

短パルスで非品質化スポットのレーザ結晶化、即ち消去が達成できることを見出した。従って、高速消去が可能でかつ結晶化温度も高く、書き込み状態が長寿命となるという結果が得られ、この媒体により交換型媒体の上記した最大の問題点が克服できることがわかった。

また、この組成領域では、書き込みと消去の繰り返し性も比較的優れ、例えばTe: 20at.%, Sb: 80at.%かつGe: 10at.%, 即ち、 $(Sb_{80}Te_{20})_{90}Ge_{10}$ の組成で耐熱ガラス基板の試料では、書き込み15mW、150nsec、消去8mW、200nsecの各条件で、第2図に示すように再現性良く 10^3 回以上書き込み、消去の繰り返しが可能であることが確認できた。ただし、繰り返し数が 5×10^3 回を超えると、200nsecの消去パルスでは完全消去ができなくなり、消し残りが見られるようになった。この場合も消去パルス幅を $\sim 1 \mu\text{sec}$ に長くするか、あるいは200nsecのままでも数回パルス照射することにより、消し残りがなくなり、完全に消去できることがわかった。他の組成においても、

録消去の繰り返し性を保持する上で、好ましくない。第3元素(本実施の場合、Ge)添加量が、20at.%より少ない場合は、記録消去の繰り返し特性の低下は認められないことも、確認した。

次に、直径5インチの溝付きポリカーボネート樹脂円板上に作製した各組成の媒体に対して光ディスクとしての回転系の評価を行い、特に、搬送波対雑音比(一般にC/N比と呼ぶ)を測定した。ディスク書込時のレーザー光出力は15mW、レーザーパルス幅500nsec、再生時のレーザー光出力は1.2mW、ディスク回転数は1800rpmで記録・再生の実験を行ったところ、いずれの組成のディスクもC/N比は57dB以上であり、第3元素添加前よりむしろ高い特性を示した。引き続きディスクの情報書込部を出力7mWのレーザー光で走査したところ、いずれの組成のディスクでも書込んだ情報を完全に消去することができ、書込-消去の繰り返しは、 10^3 回まで実験を行ったが、C/N比の減少は見られず、また消し残りもなく完全消去が可能であった。

$15 \leq \text{Te} \leq 25\text{at.}\%$ の範囲では、同様に良好な繰り返し性を示すことを確認した。ここで、Te含量10および30at.%の試料では、繰り返し数が、 2×10^3 を超えると、完全消去ができなくなり消し残りが見られるようになった。この2つの組成は、 γ 相領域のほぼ境界となるため、Te10at.%の場合、 γ 相の他にSbをわずかに含み、Te30at.%の場合、 γ 相の他に β 相をわずかに含んでいるため、完全に単相になっていないと考えられる。したがって記録消去の繰り返しにより徐々に相分離が進行するため、記録状態、消去状態が一義的に定まらず、そのため繰り返し性が若干、低下すると推測できる。この事情はSb-Te2元の合金系の場合と同様である。さらにGeの添加量が20at.%の試料に対しても、記録・消去を 5×10^3 回以上繰り返し返すと消し残りが発生することがわかった。これも、Geの添加量を多くしすぎると、それらがSb-Teベースの結晶中に固溶せず、別の結晶相を形成し、相分離をおこすためと推測できる。したがって、第3元素を20at.%以上加えることは記

次に堆積のままの状態の媒体に対し、レーザ結晶化により記録をおこなうモードで回転系の評価をおこなった。回転数1800rpmで、書きこみ(この場合、レーザ結晶化)時のレーザ光出力7mW、再生時の出力1.2mWで記録再生の実験をおこなったところ、59dBという高いC/N比を得た。これは、穿孔モードの追記型媒体の性能としても優れた値である。

次に、第3元素としてGeに代えて、Ag、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、In、Pb、Pd、Pt、Se、Si、SnおよびZnのそれぞれを選び、同様の媒体作製を行い評価を行った。

その結果、第3元素の作用としては、いずれも似通っているが、レーザー記録特性に基づき、添加元素の種類に応じて相対的な差を分類すると、Ag、Al、Au、Bi、Cu、Ga、In、Pb、Pd、Pt、Sn、Znは高速消去性の向上に特に有効であり、またAs、Se、Siは書込状態の安定化、即ち、結晶化温度を高めることによる非品質状態の安定化に特に有効であった。

実施例 2

実施例 1 で作製した媒体と同一組成の媒体を、RFスパッタリングにより作製した。また、オーバーコート、アンダーコートに関しても実施例 1 と同じである。スパッタリングガスは、ガス圧 5×10^{-2} Torr の Ar を用い、RF 出力は 100 W とした。ここで、異なる組成の膜は、ターゲットの Sb-Te-Ge 合金の組成を変えてスパッタリングすることにより作製した。また、オーバーコートおよびアンダーコートの SiO_2 膜も同様に RF スパッタリングにより成膜した。

本実施例に示すスパッタリングにより作製した媒体の特性評価結果と、実施例 1 で示した電子線加熱蒸着により作製した媒体の結果との間に差は認められず、優れた書き込み消去の繰返し性を保持したまま、長期安定性および高速消去性の点で実施例 1 と同様に良好な特性を示すことが分かった。

実施例 3

実施例 1 および 2 においては、合金膜のオーバ

更に、有機物質については真空蒸着により、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフェニレンスルフィド等の高分子材料、Cu フタロシアニン、フルオレセイン等の低分子材料を薄膜化し、また RF スパッタリングにより、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド等を薄膜化して、Sb-Te-Ge 膜のオーバーコート、アンダーコート材料として使用した。また、プラズマ置合法により作製できるエチレン等のオレフィン系化合物、スチレン等の芳香族化合物、六フッ化プロピレン等の含フッ化合物、アクリロニトリル等の含窒素化合物、ヘキサメチルジシロキサン等の Si 含有化合物、テトラメチルスズ等の有機金属化合物、更にノルボルナジエン、アダマンタン等の各種有機化合物から得られる重合膜をもオーバーコート、アンダーコート材料としてその適性を比較検討した。

その結果、これらの材料はいずれも Sb-Te-Ge 膜のオーバーコート、アンダーコート材に使用でき

ーコート、アンダーコート層として、 SiO_2 膜を用いたが、本実施例では、各種の無機誘電材料膜や有機材料を用いて記録媒体を作製し、その特性を評価した。なお記録層には、実施例 1 および 2 に示した、Sb-Te の γ 相単相領域に Ge を添加した合金膜（膜厚 100 nm）を用い、この記録層の上下に、以下に示すオーバーコート、アンダーコート材料を膜厚 150 nm の厚さで被着せしめた。

オーバーコート、アンダーコート材料として試作した薄膜は、無機材料では、 SiO_2 以外に、 SiO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 WO_3 、 TeO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 MoO_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 等の酸化物、 MgF_2 、 CaF_2 等のフッ化物、 AlN 、 BN 、 Si_3N_4 等の窒化物、 ZnS 等の硫化物、 SiC 等の炭化物等の無機物質である。

これらの材料の内、 SiO 、 PbF_2 、 TeO_2 等の比較的低融点のものは抵抗加熱蒸着、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等の高融点のものは電子ビーム加熱蒸着または RF スパッタリングにより薄膜化し、Sb-Te-Ge 膜の上下に膜厚 ~ 150 nm の厚さで被着せしめた。

ることを確認した。ただし、レーザ記録特性を比較すると、書き込み、消去条件や繰返し性は材料によってかなり優劣のあることが分かった。

即ち、一般に有機系薄膜は耐熱性に劣るため、書き込み、消去を繰返すと、Sb-Te-Ge 膜に接する部分で不可逆な変形を生じ易く、極端な場合にはオーバーコートを施した媒体でも穿孔されてしまうことがある。無機系の薄膜の場合でも、Sb-Te-Ge 膜の非晶質化にあたり、Sb-Te-Ge の融点以上に高温に加熱することが必要となるため、 PbF_2 （融点 855 °C）、 TeO_2 （融点 733 °C）等の比較的低融点のものは、不可逆的な変形の発生のため、繰返し性に問題の生じることのあることがわかった。これは、レーザ・ビームがガウシアン形のプロファイルを持つことから、ビーム中央部で媒体面が保護膜材料の融点以上に達する可能性のあるためと考えられる。

これに対して、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 MgF_2 等の高融点無機薄膜をオーバーコート、アンダーコート材料に用いた媒体は、極めて繰返し

性に優れ、実施例1および2のいずれのSb-Te-Ge膜に対しても 10^3 回以上の書き込み、消去が再現性良く達成できた。

なお、有機系薄膜をオーバーコート、アンダーコートするときも、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィドおよびテトラメチルスズのプラズマ重合膜等の比較的耐熱性に優れた材料については、記録、消去条件を慎重に選ぶことにより、不可逆的な変形を抑制し 10^3 回以上の書き込み、消去の繰り返しを達成することに成功した。

更に、有機系膜をオーバーコート、アンダーコートに用いた媒体のメリットとして、熱伝導率が SiO_2 等の無機材料よりもはるかに小さいため、レーザ書き込み時のエネルギーが小さくて済むという点がある。即ち、レーザ加熱によりSb-Te-Ge膜の融点以上に温度を上げる時、上面、下面を包むオーバーコート、アンダーコート層の熱伝導率が小さいため、熱放散によるレーザエネルギーの損失を防ぐことができる。

プラスチック基板とTe系合金膜との間にアンダーコートを被着せしめるだけで良い。

以上述べたように、本発明の組成範囲のSb-Teをベースに第3元素を添加した合金膜を記録層とする場合も、上述した各誘電体層によるオーバーコート、アンダーコートは記録層保護の役割を果たし、かつそれら材料特性によってレーザ記録特性に差異を生ずることを確認した。

実施例4

実施例1の記録媒体の内、合金膜の組成が、 $(Sb_{80}Te_{20})_{90}Ge_{10}$ のものについて、 SiO_2 膜との積層膜を作製した。基板—スパッタ条件については実施例2と同様で、 SiO_2 膜のスパッタリングはマグネトロン—スパッタリングにより作製した。

積層媒体の構成は、Sb-Te-Ge合金層は膜厚20nm、層数は5であり、各層の中間に SiO_2 層を膜厚20nmで被着せしめた構造をとった。即ち、スパッタリングにおいて、Te-Sb-Ge合金ターゲットと、 SiO_2 （マグネトロン）ターゲットの夫々について、交互にスパッタして耐熱ガラス基板に、まず

例えば、 $(Sb_{80}Te_{20})_{90}Ge_{10}$ を記録膜に使用した場合、15mWのレーザパワーでレーザ書き込みを行うと、 SiO_2 をオーバーコート、アンダーコートした媒体では、30nsec以上のパルス幅を要するが、ポリイミドのスパッタ膜をオーバーコート、アンダーコートした媒体では、20～25nsecのパルス幅で十分であることが判明した。

以上、オーバーコート、アンダーコート材料に関する検討を述べたが、光記録媒体の用途や構成次第では、オーバーコートのみ、或いはアンダーコートのみをSb-Te-Ge膜に被着せしめれば十分である。即ち、基板としてポリイミドのように耐熱性に優れたプラスチックや耐熱ガラスを用いれば、レーザ加熱時の基板の変形を防ぐためのアンダーコートは不要となり、オーバーコートのみで良い。また、レーザエネルギー（パワーとパルス幅）を精密に制御すれば、オーバーコート無しでも、Te系合金膜に不可逆な変形や穿孔を生じることなく、非晶質化や結晶化を誘起するが可能であり、この場合、オーバーコートは不要となり、プ

SiO_2 アンダーコート層を150nmの層厚で、次いで夫々20nmのTe-Sb-Ge合金層および SiO_2 中間層を交互に積層させ、更に150nmの層厚の SiO_2 オーバーコート層を積層させることによっている。このように記録膜を薄層化して誘電体層ではさんで積層した媒体は、非晶質として安定となることが検証されている（特開昭81-44892号）。ただし積層された各記録膜の厚さが30nmをこえると非晶質としての安定性が損なわれるので、膜厚は30nm以下が良い。

本実施例で作製した媒体について実施例1と同じ特性評価を行った。この結果、書き込み消去条件は、ほぼ同じ（但し、消去パルス幅は若干長くなる傾向が見られた）となる一方で、結晶化温度が200℃と上昇し、繰り返し性も良好であった。

例えば、耐熱ガラス基板の場合、書き込み15mW、150nsec、消去8mW、200nsecの条件で 10^3 回以上書き込み、消去のサイクルが再現性良く達成できた。

また、本実施例で、Sb-Te-Ge層の膜厚10nm、層

数10とした媒体についても検討した。この積層膜では、結晶化温度が220℃となり、より上昇する傾向がみられた。

更に、合金膜の中間層としての誘電体薄膜は、 SiO_2 ばかりでなく、実施例3で述べた各種の材料、即ち、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等の無機膜、ポリイミド、テトラフルオロエチレン等の有機膜、テトラメチルスズ等のプラズマ重合膜を用いても、積層媒体の効果としては同等であり、いずれの材料をも用いることができる。

ただし、有機系材料が耐熱性の問題のため、繰り返し性に劣る点は、実施例3で述べた事情と同様である。

本実施例中では、媒体書き込み、消去条件は、耐熱ガラス基板上に作製したものについて詳述したが、実施例中でも述べたように、光ディスクで通常用いるアクリル樹脂やポリカーボネート樹脂を基板に用いれば、記録条件、特に書き込み閾値、消去閾値は大幅に向上する。

ンが大きく量産性や生産性に優れているという特徴がある。前述したように、Teが10at. %付近、および30at. %付近の γ 相領域の境界では相分離のため、記録、消去の繰り返し性が若干低下する場合がある。これを防ぐには組成範囲をしぼりこんで、必ず γ 相単相の得られる領域として、Te含量が、15at. %から25at. %の間をとればよい。この15-25at. %の範囲の組成マージンも、製造上、十分に大きく、量産性の優位を損うことはない。また、第3元素の添加についても、約20at. %以下（確実に15at. %以下）であれば相分離のおそれはなく、しかも、この程度の添加量で、媒体特性には十分なる効果を与える。生産性、製造性の点でも有利であり、何ら問題はない。

さらに、本発明の組成範囲の合金膜を記録材料とする記録媒体は、信号強度が非常に大きく、ディスク評価において、C/N比は最大59dBにものぼり、穿孔モードの追記型媒体と比較して遜色ない。即ち、追記型の相変化光学記録媒体としても

(発明の効果)

以上、説明したように、本発明の光学記録媒体は、信号強度が大きく、長期安定性（室温での非品質状態での安定性）と高速消去性を共に備えた高性能の書換形媒体であり、書き込み、消去の繰り返し性も十分に優れている。合金膜の酸化劣化による記録媒体の劣化の問題は、オーバーコート、アンダーコートに、 SiO_2 膜のように水分を遮断する層を設けることにより、ほぼ解決し、長期安定性に何ら障害をもたらすことはない。

また、一般に合金膜は組成ずれのため、レーザ記録、消去特性の再現性に欠けるという短所を持っているが、本発明の媒体は、相分離を生じない γ 相単相として結晶化するSb-Teの γ 相をベースとした組成領域を取り上げているため、記録、消去を繰り返しても特性のずれを生じないという長所を持っている。特に、この合金膜のベースであるSb-Te単相（ γ 相）を示す組成領域は、10~30at. %と広く、一定の書き込み、消去条件を満たすための組成に余裕があり、そのため製造マージ

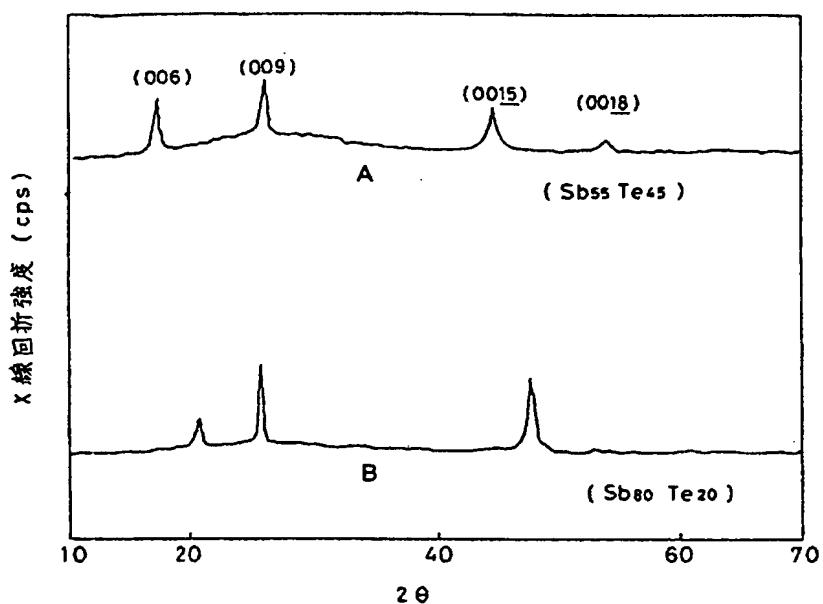
適している。

従って、大容量、高密度記録の担体としての光ディスク或いはクレジット時代の中で成長の期待される光カード等の記録媒体として、しかも高性能の書換性を有する媒体として、本発明の書換形レーザ記録媒体は最適の性能を備えており、光エレクトロニクス産業に及ぼす影響は極めて大きい。

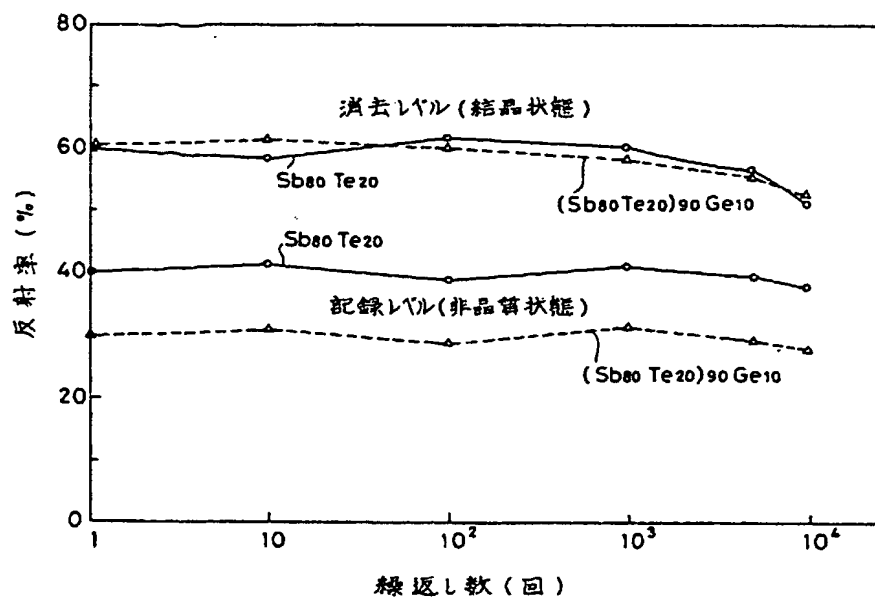
4. 図面の簡単な説明

第1図は、Sb-Te系合金のX線回折図形であり、曲線Aは $\text{Sb}_{55}\text{Te}_{45}$ の、曲線Bは $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ のX線回折図形。

第2図は、Sb-Te-Ge合金膜を記録膜とした記録媒体の記録・消去の繰り返し特性を、Geを添加しないSb-Te合金膜と比較して示した特性図である。



Sb-Te合金のX線回折図形
第1図



記録・消去の繰返しによる反射率の変化を示す特性図
第2図

第1頁の続き

⑦発明者	中村	宣夫	千葉県市川市中国分3-18-5	住友金属鉱山株式会社中央研究所内
⑧発明者	岡	公一	千葉県市川市中国分3-18-5	住友金属鉱山株式会社中央研究所内